



DERWENT-ACC-NO: 1977-62124Y

DERWENT-WEEK: 197735

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Easily peelable film - comprises organo-polysiloxane
cpds., silica powder and platinum cpd.

PRIORITY-DATA: 1976JP-0003182 (January 16, 1976)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 52086985 A	July 20, 1977	N/A	000	N/A
JP 81039782 B	September 16, 1981	N/A	000	N/A

INT-CL (IPC): C08L083/04, C09J007/02, C10M003/40

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 52086985A

BASIC-ABSTRACT:

Compsn. of a film (I) which can be peeled off comprises (1) 100 t. pts. of organo-polysiloxane (II), having >2 vinyl gps. (III) per molecule and a viscosity of >500 cp. at 25 degrees C, (2) 0.3-40 wt. pts. of organo-hydrogen-polysiloxane (IV), having >2 of SiH gps. per molecule (where (II)+SiH 5), (3) 1-100 wt. pts. of toluene-soluble copolymer, consisting of the units of R₃SiO 1/2 and SiO₂ (where, R₃SiO 1/2/SiO₂=0.1/1-1.1/1, hydroxide groups linked with silicon atoms are <6 wt. % and R is univalent hydrocarbon), (4) 2-80 wt. pts. of fine silica powder, and (5) platinum cpds (V) to act as catalyst.

(II) is of formula RaSiOb, where, a = 1.9-2.05, b = (4-a)/2, R is monovalent hydrocarbon such as ethyl, propyl, vinyl, allyl or phenyl, and >50% of R is pref. methyl. As (IV), tetramethyl tetra hydrogen cyclo tetrasiloxane, methyl hydrogen polysiloxane and copolymer of methyl hydrogen siloxane and dimethyl siloxane are listed. (V) is the catalyst used for the reaction between vinyl or allyl linked with silicon atom and hydrogen linked with silicon atom, such as chloroplatinic acid, complex of platinum and olefin or vinyl siloxane and others. The amt. of (V) used is pref. 5-500 ppm as platinum.

The film maintains its adhesiveness and peelability over long periods of time.

----- KWIC -----

Basic Abstract Text - ABTX (1):

Compsn. of a film (I) which can be peeled off comprises (1) 100 t. pts. of organo-polysiloxane (II), having >2 vinyl gps. (III) per molecule and a viscosity of >500 cp. at 25 degrees C, (2) 0.3-40 wt. pts. of organo-hydrogen-polysiloxane (IV), having >2 of SiH gps. per molecule (where (II)+SiH 5), (3) 1-100 wt. pts. of toluene-soluble copolymer, consisting of the units of R₃SiO 1/2 and SiO₂ (where, R₃SiO 1/2/SiO₂=0.1/1-1.1/1, hydroxide groups linked with silicon atoms are <6 wt. % and R is univalent hydrocarbon), (4) 2-80 wt. pts. of fine silica powder, and (5) platinum cpds (V) to act as catalyst.

⑩日本国特許庁

⑪特許出願公開

公開特許公報

昭52—86985

⑤Int. Cl.² 識別記号 ⑥日本分類 庁内整理番号 ④公開 昭和52年(1977)7月20日
C 10 M 3/40 // 13(9) E 3 6575—4A
C 09 J 7/02 1 0 3 24(5) D 18 7243—48 発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑨剥離剤組成物

⑫発明者 魚森昌彦

市原市有秋台西1丁目6番地

⑬特 願 昭51—3182

⑬出 願 人 トーレ・シリコン株式会社

⑭出 願 昭51(1976)1月16日

東京都中央区日本橋室町2丁目

⑮発明者 佐々木正作

8番地

市原市有秋台西1丁目6番地

⑯代理人 東レ株式会社

明 細 書

1. 発明の名称

剥離剤組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 25℃における粘度が500センチポイズ以上で1分子中に少なくとも2個のビニル基を含有するオルガノポリシロキサン

100重量部

(2) 1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン

0.3～4.0重量部

(ただし、成分(1)のビニル基と成分(2)のSiH基の和が5以上である。)

(3) 微粉末シリカ 2～8.0重量部

(4) $R_nSiO_{n/2}$ 単位および SiO_2 単位からなるトルエン溶解性共重合体(ただし、 $R_nSiO_{n/2}$ 単位対 SiO_2 単位の比は 0.1/1～1.1/1 の範囲内にあり、ケイ素結合水酸基は6重量%以下であり、かつRは一価炭化水素基である。)

1～100重量部

(5) 触媒量の白金化合物からなることを特徴とする剥離性皮膜形成用組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は剥離性皮膜形成用組成物に関するものである。詳しくは粘着性物質に対し中程度の剥離能を有し、かつ経時変化のない皮膜形成用組成物を提供するものである。

従来、付加反応タイプの硬化性オルガノポリシロキサン組成物が各種の紙、合成フィルム、繊維などの基材表面に硬化皮膜を形成させることにより粘着性物質との剥離性を付与することにより知られていることであるが、これらは一般に剥離能の軽いオルガノポリシロキサン組成物を提供するものであつて、工程紙やアスファルト包装用などのようにある程度剥離能の重さを必要とする分野には使用が困難であつた。これを配合比などの変更等によつて中程度の剥離能にすると、剥離能の経時変化が大きく、また基材に対してはじき現象が発生し塗工性が低下するなど実用性に適さなかつた。

本発明者らは前記欠点を改良すべく鋭意研究した結果、工程紙やアスファルト包装用に好適な中程度の剝離能を有し、かつ、剝離能の経時変化のない剝離性皮膜形成用組成物が得られることを見出し、本発明に至つたものである。

すなわち本発明は

- (1) 25℃における粘度が500センチポイズ以上で1分子中に少なくとも2個のビニル基を含有するオルガノポリシロキサン

100重量部

- (2) 1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン

0.3～40重量部

(ただし、成分(1)のビニル基と成分(2)のSiH基の和が5個以上である。)

- (3) 微粉末シリカ 2～80重量部

- (4) $R_nSiO_{\frac{n}{2}}$ 単位および SiO_2 単位からなるトルエン溶解性共重合体(ただし、 $R_nSiO_{\frac{n}{2}}$ 単位対 SiO_2 単位の比は0.1/1～1.1/1の範囲内にあり、ケイ素結合水酸基は6重量%以下

(付) 従来の付加反応タイプのオルガノポリシロキサン組成物ではなし得なかつた中程度の剝離能を有し、また従来の付加反応タイプのオルガノポリシロキサン組成物と併用することにより剝離能を任意に調節することができる。さらに剝離能の安定性がよく長時間保存しても変化しない。

次に本発明の剝離性皮膜形成用組成物の各成分を詳細に説明すると、成分(1)のオルガノポリシロキサンは平均式 $R_aSiO_{\frac{a-2}{2}}$ (ここにaは1.9～2.05の値、Rはメチル基、エチル基、プロピル基、ビニル基、アリル基、フェニル基などの一価炭化水素基であり、少なくとも50モル%はメチル基であるものが好ましい。)で示されるシロキサン単位からなり、25℃で500センチポイズ以上の粘度を有し、1分子中に少なくとも2個以上のビニル基を含有する。分子鎖末端はメチル基、ビニル基、水酸基、フェニル基などのいずれであつてもよく限定するものではない。

であり、かつRは一価炭化水素基である。)

1～100重量部

- (5) 触媒量の白金化合物からなることを特徴とする剝離性皮膜形成用組成物に関するものである。

本発明の剝離性皮膜形成用組成物は従来公知のビニルメチルポリシロキサンとメチルハイドロジェンポリシロキサンおよび触媒量の白金化合物よりなるオルガノポリシロキサン組成物と比べて次の特長を有している。

- (イ) 各種グラシン紙、ポリエチレンラミネート紙、合成フィルム、アルミニウムなどの基材に対しはじき現象がなく塗工性がすぐれている。

- (ロ) 硬化皮膜面同志および基材背面と硬化皮膜面のブロッキングがない。

- (ハ) 粘着剤を硬化皮膜に塗布する際はじき現象がなく作業性にすぐれている。

- (ニ) 粘着剤へのオルガノポリシロキサン組成物の移行がなく、接着力を低下させない。

成分(2)の1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有するメチルハイドロジェンポリシロキサンは、テトラメチルテトラハイドロジェンシクロテトラシロキサンやメチルハイドロジェンポリシロキサン、メチルハイドロジェンシロキサンとジメチルシロキサンの共重合体が例示される。ただし、成分(1)のビニル基と成分(2)のSiH基が付加反応して硬化皮膜を形成するには、成分(1)のビニル基と成分(2)のSiH基の和が5以上である必要がある。成分(2)の添加量は硬化皮膜の形成および剝離性能から考えて0.3～40重量部である。成分(3)の微粉末シリカはその製法が乾式法および湿式法のいずれでもよく、また粒子径についても限定するものではない。この微粉末シリカは硬化皮膜の強度を向上させると共に剝離を重くする効果を有しているが、これだけでは充分ではなく、次に記載する成分(4)と併用することによつて両者の相乗効果により剝離能を飛躍的に重くし、基材への塗工性および粘着剤の接着力を低下することなく、剝離能の

経時変化のない安定した剝離性皮膜形成用組成物が得られる。これらの効果を持たせるためには成分(1)のオルガノポリシロキサン100重量部に対し2~80重量部必要である。2重量部以下ではその効果が半減し、80重量部以上ではオルガノポリシロキサンとの混練りが困難となる。成分(4)の $R_3SiO_{1/2}$ 単位および SiO_2 単位からなるトルエン溶解性共重合体(ただし、 $R_3SiO_{1/2}$ 単位対 SiO_2 単位の比は $1/1 \sim 11/1$ の範囲内にあり、ケイ素結合水酸基含有量は6重量%以下であり、かつRは一価炭化水素基である。)の添加量は1~100重量部である。1重量部以下では成分(4)との相乗効果が半減し充分な効果が得られない。100重量部以上では硬化皮膜形成速度を低下させる。成分(5)の白金化合物は通常、ケイ素原子に結合したビニル基またはアリル基とケイ素原子に結合した水素原子の付加反応に使用されるものでよく、例えば塩化白金酸、アルコール変性塩化白金酸、白金とオレフィンまたはビニルシロキサンとの

コンプレックス、アルミナおよびシリカなどの担体に固体白金を保持したものなどが例示される。白金化合物の使用量は特に制限はないが、経済的見地および良好な硬化皮膜を得るためには成分(1)から成分(4)までの合計量に対し白金量として5~500ppmの範囲が好ましい。

本発明の剝離性皮膜形成用組成物は前記の成分(1)~成分(5)を均一に混合しさえすればよい。添加方法、混合条件は特に限定されるものではない。ただし次に記載する溶剤で希釈する場合は溶液の安定性を向上させるために成分(1)と成分(4)をあらかじめ混練りし、できればさらに加熱処理してから冷却し他成分を添加したほうがよい。なお本発明の剝離性皮膜形成用組成物はそのまま使用してもよいし、諸種の基材に塗工および処理する際の作業性の点から下記の溶剤に溶解して使用してもよい。溶剤としてはベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、ヘプタン、ヘキサン、ペンタンなどの脂肪族炭化水素、トリクロロエチレン、パークロロ

エチレンなどのハロゲン化炭化水素、酢酸エチル、メチルエチルケトンなどが例示される。さらには付加反応遅延剤や色素などを添加してもよい。

本発明の剝離性皮膜形成用組成物は各種の紙合成フィルム、繊維、アルミニウムなどの諸基材表面に密着性のすぐれた硬化皮膜を形成し、一方粘着性物質に対しては適当な剝離の重さを示し、しかもその剝離能は経時的に変化することなく非常に安定している。また塗工量による剝離能の変化が小さく、しかも前記載の諸基材への塗工性がすぐれているため塗工量が少なくてすむという特徴をもっている。

次に本発明の実施例を記載するが剝離抵抗^{*1)}、残留接着率^{*2)}、ブロッキング性^{*3)}とは次に示す条件で測定したものである。

*1) 剝離抵抗：本発明の組成物を基材表面に所定量塗工し、硬化皮膜を形成させた後、その硬化皮膜面にアクリル系粘着剤として東洋インキ製オリバイン

BPS5127を、ゴム系粘着剤としてオリバインBPS2411を塗布し、70℃で2分間の加熱処理する。次にはり合せ紙をはり合せ、25℃で20g/cm²の荷重をのせ所定時間老化させる。老化後の試料を引張試験機を用い約180°の角度ではり合せ紙を引張り、剝離するに要する力(g)を測定する。

*2) 残留接着率：剝離抵抗の場合と同様に基材表面に硬化皮膜を形成させ、その表面に日東電工製のニットーポリエステルテープ31Bをはり合わせる。次に20g/cm²の荷重をのせ、70℃で20時間処理した後そのテープをはがしステンレス板にはりつける。この処理テープをステンレス板から剝離するに要する力を測定し、未処理の標準テープをステンレス板から剝離するに要した力に対する百分率で表わす。

*3) ブロッキング性：剝離抵抗の場合と同

様に基材表面に硬化皮膜を形成させ、その硬化皮膜面同志を重ね合せ100g/cm²の荷重をのせ50℃で16時間処理する。次にこれを剝離するに要する力(g)を測定する。

実施例 1

25℃における粘度が10000センチポイズのメチルビニルポリシロキサン(ビニル基含有量2モル%)100重量部と微粉末シリカとしてアエロジル200(日本アエロジル社製品)50重量部を混練りし、加熱処理を行なった。これにMe₂SiO₂単位とSiO₂単位からなるトルエン溶解性共重合体(水酸基含有量15重量%)20重量部、25℃における粘度が20センチポイズのメチルハイドロジェンポリシロキサン5重量部を加え、トルエン3325重量部に混合溶解して試料1を調整した。次に比較例1として前記載のメチルビニルポリシロキサン100重量部に前記載のMe₂SiO₂単位とSiO₂単位からなるトルエン溶解性共重合体20重量

部、前記載のメチルハイドロジェンポリシロキサン5重量部を加えトルエン2375重量部に混合溶解した。比較例2として前記載のメチルビニルポリシロキサン100重量部に前記載のメチルハイドロジェンポリシロキサン5重量部を加え、トルエン1995重量部に混合溶解した。

次にメチルビニルシロキサンに対し150ppmの塩化白金酸を前記の3種の溶液にそれぞれ添加してよく混合した。これらの組成物をポリエチレン貼合せクラフト紙に0.6g/m²塗工し、150℃で60秒間加熱処理し硬化皮膜を形成させた。次に粘着剤オリバインBPS5127を塗布し、ついで加熱乾燥した。これらの試験結果を第1表に示す。

第 1 表

	剝離抵抗, g/5cm		残留接着率 %	ブロッキング g/4cm
	1日老化後	90日老化後		
試料1	505	500	93	4
比較例1	250	360	75	80
比較例2	20	25	90	4

実施例 2

メチルフエニルビニルポリシロキサン生ゴム(ビニル基含有量1モル%、フェニル基含有量7モル%)100重量部と微粉末シリカとしてアエロジル300(日本アエロジル社製品)30重量部を混練りし加熱処理を行なった。これにMe₂SiO₂単位とSiO₂単位からなるトルエン溶解性共重合体(水酸基含有量2.5重量%)15重量部、25℃における粘度が15センチポイズのメチルハイドロジェンポリシロキサン3重量部を加え、トルエン2812重量部に混合溶解し試料2を調整した。次に比較例3として前記載のメチルフエニルビニルポリシロキサン生ゴム100重量部と微粉末シリカとしてアエロジル300を30重量部とを混練りし加熱処理を行なった。これにメチルハイドロジェンポリシロキサン3重量部を加えトルエン2527重量部に混合溶解した。

比較例4として前記載のメチルフエニルビニルポリシロキサン生ゴム100重量部にメチルハイドロジェンポリシロキサン3重量部を加え、トルエン1957重量部に混合溶解した。次にメチルフエニルビニルポリシロキサンに対し白金換算で100ppmの白金とビニルシロキサンとのコンプレックスを各溶液にそれぞれ添加し、グラシン紙に0.7g/m²塗工した。これを140℃で60秒間加熱処理し剝離紙を調整した。この剝離紙に粘着剤オリバインBPS2411を塗布し、ついで加熱乾燥した。この場合の性能を第2表に示したが、試料2は比較例4に比べて20~30倍の剝離抵抗を示し、かつ非常に安定していた。

第 2 表

	剝離抵抗, g/5cm		残留接着率 %	ブロッキング g/4cm
	1日老化後	90日老化後		
試料2	450	440	89	4
比較例3	150	80	87	4
比較例4	26	22	89	4

第 3 表

実施例 3.

メチルビニルポリシロキサン生ゴム(ビニル基含有量 2.5 モル%) 100 重量部と微粉末シリカとしてアエロジル 200 を 50 重量部とを混練りし加熱処理を行なつた。これに 25℃における粘度が 15 センチポイズのメチルヒドロジエンポリシロキサン 5 重量部を加え、トルエン 3500 重量部に混合溶解した。この溶液に $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位と SiO_2 単位からなるトルエン溶解性共重合体(水酸基含有量 10 重量%) 10 重量部を加えて試料 3 を、同じく 30 重量部を加えて試料 4 を、同じく 60 重量部を加えて試料 5 を調整した。前記載のトルエン溶解性共重合体を添加しないものを比較例 5 とした。白金触媒の添加および評価条件は実施例 2 に準じて行なつた。その結果を第 3 表に示したが、試料 3、4 および 5 は剥離力の経日変化がなく非常に安定している。

	剥離抵抗, g/5cm		残留接着率	ブロッキング
	1日老化後	90日老化後	%	g/4cm
試料 3	300	310	93	4
試料 4	550	530	91	4
試料 5	890	900	93	4
比較例 5	170	80	85	4

実施例 4.

25℃における粘度が 1000 センチポイズのメチルビニルポリシロキサン(ビニル基含有量 2 モル%) 100 重量部と微粉末シリカとしてアエロジル 130 (日本アエロジル社製品) 4 重量部を混練りした。これに 25℃における粘度が 5 センチポイズのメチルヒドロジエンポリシロキサン 15 重量部と $\text{Me}_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位と SiO_2 単位からなるトルエン溶解性共重合体(水酸基含有量 0.7 重量%) 5 重量部を加えよく攪拌を行なつた。次にメチルビニルポリシロキサンに対し白金換算で 500 ppm の白金とブタジエンとのコンプレックスを添加し、グラシン紙

に 10 g/m² 塗工した。これを 150℃で 60 秒間加熱処理し剥離紙を作成した。この剥離紙にオリバイン BPS 5127 を塗布し、ついで加熱乾燥した。この場合の剥離抵抗は 1 日老化後で 80 g/5cm、90 日老化後でも 80 g/5cm と非常に安定していた。また残留接着率も 91% と粘着剤の接着力をほとんど低下させない。

特許出願人 トーレ・シリコン株式会社